



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: 0 535 320 A1

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 92112636.3

(51) Int. Cl. 5: C02F 11/08, C02F 1/46

(22) Anmeldetag: 23.07.92

(30) Priorität: 04.10.91 DE 4132915

(72) Erfinder: Brunner, Gerd, Prof. Dr.-Ing.

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
07.04.93 Patentblatt 93/14

Vogeler Strasse 35  
W-2100 Hamburg 90(DE)

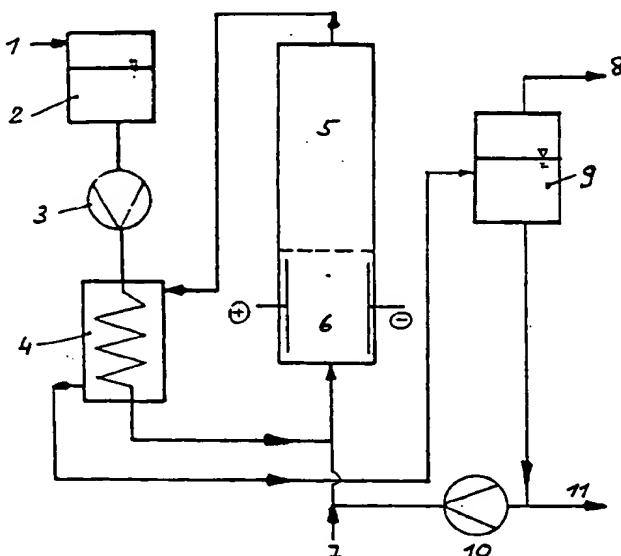
(84) Benannte Vertragsstaaten  
CH DE FR GB LI

(74) Vertreter: Fleck, Thomas, Dr. Dipl.-Chem. et al  
Raffay & Fleck, Patentanwälte, Postfach 32  
32 17  
W-2000 Hamburg 13 (DE)

(71) Anmelder: Brunner, Gerd, Prof. Dr.-Ing.  
Vogeler Strasse 35  
W-2100 Hamburg 90(DE)

(54) Oxidation von Stoffen in Wasser mittels elektrolytisch in situ erzeugtem Sauerstoff.

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren, mit dem organische und anorganische Stoffe mit Sauerstoff in einer Atmosphäre aus überkritischem dichten Wasser oxidiert werden. Der benötigte Sauerstoff wird durch Elektrolyse (6) der wässrigen Lösung im unterkritischen oder überkritischen Bereich unmittelbar vor oder im Reaktor (5) erzeugt.



Verfahrensschema:

- 1 - Abfallstoffe
- 2 - Lagertank
- 3 - Zulaufpumpe
- 4 - Wärmetauscher
- 5 - Reaktor
- 6 - Elektrolysezone

- 7 - Frischwasser
- 8 - Abgas
- 9 - Abtrenner
- 10 - Kreiselpumpe
- 11 - Konzentrierte Salzlösung

EP 0 535 320 A1

## EP 0 535 320 A1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren nach dem Oberbegriff des Anspruches 1.  
Ein derartiges Verfahren ist aus der US-PS 4,581,105-A bekannt.

Unter Naßoxidation versteht man allgemein die Oxidation von organischen und anorganischen Verbindungen in wässriger Lösung durch Sauerstoff unter erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck. Dabei werden für die technisch eingesetzten Verfahren Temperaturen zwischen 150 und 325 °C und Drücke zwischen 20 und 200 bar angewendet, während in der in der technischen Erprobung befindliche Verfahren unter Bedingungen von bis zu 630 °C und 250 bar ablaufen.

Unter diesen Reaktionsbedingungen werden bei wesentlicher Mitwirkung des Wassers die organischen Verbindungen zu Kohlendioxid und Wasser abgebaut. Falls die Verbindungen noch andere Elemente wie Schwefel, Chlor oder Phosphor enthalten, werden diese zu den entsprechenden anorganischen Säuren umgesetzt. Aus Stickstoffverbindungen entsteht in der Regel Stickstoff, aus Aminen entsteht Ammoniak. Aus anorganischen Verbindungen entstehen die entsprechenden anorganischen Säuren, also das Schwefelsäure.

Bei vielen Stoffklassen verläuft die Oxidationsreaktion erst bei Temperaturen oberhalb 280 °C und bei Drücken um 200 bar ausreichend schnell ab. Deshalb wird auch versucht, die Oxidationsreaktion zu katalysieren (Beispiel: BAYER LOPROX-Verfahren) oder nur soweit durchzuführen, daß die Abbaubarkeit in einer biologischen Kläranlage gegeben ist.

Halogenierte aromatische Verbindungen wie z.B. Hexachlorbenzol, Dichlorbenzol und PCBs benötigen Temperaturen > 320 °C und entsprechende Drücke für eine effektive Oxidation in Wasser.

Wichtige Grenzbedingungen für die Naßoxidation sind dadurch gegeben, daß die Reaktion in der flüssigen Phase oder einer dichten überkritischen Phase stattfindet. Es müssen also Bedingungen aufreth erhalten werden, die im unterkritischen Bereich ( $T < 374$  °C) den Bestand einer flüssigen Phase garantieren. Dies ist unter dem Aspekt zu sehen, daß die eintretende komprimierte Oxidationsluft sich mit Wasser sättigt und unter den Bedingungen der Naßoxidation die Aufnahmekapazität der Luft für Wasser beträchtlich ist. Im Falle des Austrocknens des Reaktors muß auch noch mit Verkrustungen durch eine evtl. vorhandene Salzfracht gerechnet werden. Im überkritischen Bereich ist die Gefahr des Austrocknens nicht gegeben, da die Reaktion in der homogenen überkritischen Phase (die auch als gasförmig bezeichnet wird) abläuft. Allerdings nimmt die Lösefähigkeit des Wassers für anorganische Salze mit zunehmender Temperatur stark ab, so daß hier ebenfalls die Gefahr von Salzausfällungen und die Möglichkeit von Verkrustungen besteht.

Die biologische Reinigung, wobei die biologische Abbaubarkeit der Inhaltsstoffe vorausgesetzt wird, wird im Bereich geringer Schadstoffbelastungen und größer zu entsorgender Mengenströme eingesetzt. Die Verbrennung benötigt für eine energetisch ökonomische Betriebsweise eine hohe Schadstoffkonzentration. Die je Ofen zu entsorgende Wassermenge ist dagegen begrenzt. Das Verfahren der Naßoxidation findet seinen Einsatz im Bereich mittlerer Schadstoffkonzentrationen, bevorzugt auch bei toxischen und biologisch nicht abbaubaren Stoffen.

Mit der Naßoxidation im überkritischen Bereich des Wassers ( $T = 374 - 650$  °C), bekannt auch als MODAR-Verfahren oder SCWO (Supercritical Water Oxidation) verläuft der Oxidationsprozeß noch schneller und vollständiger als unter den typischen Bedingungen der Naßoxidation ( $T = 150 - 320$  °C). Bei der Oxidation mit Sauerstoff in einer Atmosphäre aus überkritischem Wasser verlaufen die chemischen Umsetzungen global gesehen wie bei einer Verbrennung. Jedoch ist die Art und Weise, in der die Oxidation durchgeführt wird sehr verschieden. Die überkritische Wasseroxidation wird bei Temperaturen von etwa 500 bis 650 °C durchgeführt. Die Reaktionszeit liegt im Bereich von Minuten, während bei der Verbrennung Bruchteile von Sekunden charakteristisch für die in den Flammen nur sehr schwer kontrollierbaren Reaktionen zu Verfügung stehen.

Unter atmosphärischem Druck ist es nicht möglich, organische Stoffe bei Temperaturen zwischen 400 und 650 °C zu oxidieren. Es bilden sich gasförmige Produkte und ein koksartiger fester Rückstand, der nur bei sehr hohen Temperaturen verbrannt oder mit Wasserdampf und Luft oxidiert werden kann. Die Oxidation der organischen Stoffe unter den relativ milden Bedingungen der Temperaturen zwischen 400 und 650 °C wird durch den hohen Druck und die Gegenwart von Wasser als Reaktionsmedium ermöglicht. Wasser ist oberhalb von 374 °C und einem Druck von 225 bar ein überkritisches Fluid. In diesem Zustand wird überkritisches Wasser zu einem ausgezeichneten Lösungsmittel für organische Stoffe und für Gase. Darüber hinaus reagiert überkritisches Wasser mit den organischen Komponenten und bildet (reformiert) sie zu kleinen Molekülen um, ohne daß eine Koksbildung stattfindet. Diese kleineren Moleküle werden im überkritischen Wasser mit Sauerstoff leicht oxidiert.

Die Naßoxidation kann so weit geführt werden, daß die ursprünglich vorhandenen organischen Komponenten vollständig zerstört sind. Dieser Weg wird vor allem bei toxischen Komponenten beschritten werden. Die Abbauprodukte Kohlendioxid und Stickstoff verlassen den Prozeß gasförmig, während die anderen Produkte, auch NH<sub>3</sub>, unter Berücksichtigung der Verteilungskoeffizienten im Abwasserstrom gelöst

bleiben. Das Abgas des Prozesses ist im Gegensatz zu Abgas aus Verbrennungsanlagen frei von Staub, nitrosen Gasen und Schwefeldioxid.

Die flüssige Phase kann bei Vorliegen von niedermolekularen Verbindungen leicht über die biologische Kläranlage geführt werden. Ein weiterer Produktstrom der Naßoxidation kann bei entsprechendem Ausgangsmaterial ein Feststoff sein, der aus Metalloxiden und schwerlöslichen Salzen wie Sulfaten, Phosphaten und Silikaten besteht.

Eine Übersicht zu den durchgeföhrten Verfahren ist in nachfolgender Tabelle angegeben. Die Literaturhinweise folgen nach der Tabelle.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

## OXIDATIONSVERFAHREN IN WASSER

5	VERFAHREN/FIRMA	ZIELSETZUNG	ZUSTANDSBEDINGUNGEN		VERWEILZEIT
			T [°C]	P [bar]	
10	LOPROX/BAYER	ABWASSERVOR- REINIGUNG (Katalys.)	120 - 200	3 - 20	< 3
15	CIBA-GEIGY	REINIGUNG VON PROZEBABWÄSSERN	250 - 310	60 - 200	> 1
		KONDITIONIERUNG VON KLÄRSCHLAMM	200 - 250	30 - 60	> 1
20	ZIMPRO	ABBAU VON ORGANI- SCHEN SCHADSTOFFEN	220 - 320	60 - 120	1 - 3
25	MODAR	TOTALABBAU VON SCHADSTOFFEN	620	230 - 250	< 1 min
30					

Literaturhinweise:

Übersicht zur Oxidation in Wasser:

H. Perkow, R. Steiner, H. Vollmüller: Chem.-Ing.-Tech. S2 (1980) Nr. 12, S. 943 - 951,

M. Modell: Supercritical Water Oxidation; in: Standard Handbook of Hazardous Waste Treatment and Disposal, Hrsg.: H.W. Friedmann, Kap. 8.11.

## LOPROX:

O. Horak: Chem.-Ing.-Tech. 62 (1990) Nr. 7, S. 555 - 557,  
K. Holzer: Umwelt 21 (1991) Nr. 4, S. 179 - 181.

## CIBA-GEIGY:

J. Voigt: NaBoxidation. Vortrag SIA-Tagung, 11. 05. 1987, Basel

ZIMPRO:

M.J. Dietrich, T.L. Randall, P.J. Carmey: Environmental Progress 4 (1985) Nr. 3, S.

5 171 - 177,

US Patent 2 665 249, (27. 03. 1950); Erfinder: J. Zimmermann.

MODAR:

10 H.E. Barner, C.Y. Huang, T. Johnson, M.A. Martch, W.R. Killilea: Supercritical Water Oxidation: An Emerging Technology; Vortrag ACHEMA 1991, 9.6.1991, Frankfurt,

15 US Patent 4 822 497 (18.04.1989),

US Patent 4 338 199 (15.11.1988 und 6.7.1982), Erfinder: M. Modell,

Deutsche Offenlegungsschrift DE 31 18 348 A1 vom 3.6.1982 (Anmeldung

20 8.5.1981).

Eine Naßoxidationsanlage besteht aus nur wenigen Komponenten. Das Abwasser wird in einem Sammeltank gelagert, ggf. gemischt und dann mittels einer Hochdruckpumpe über einen Wärmetauscher in den Reaktor gefördert. Die erforderliche Oxidationsluft wird aus der Umgebung angesaugt, auf den Reaktionsdruck komprimiert und dem Abwasserstrom zugemischt. Die exotherme Abbaureaktion der Schadstoffe läuft in einem Reaktor ab. Das durch die Oxidationsreaktion erwärmte Abwasser-/Gasgemisch verlässt den Kopf des Reaktors und gibt seinen Wärmeinhalt in dem Wärmetauscher an den Rohabwasserstrom ab, was eine autotherme Fahrweise ermöglicht. Gas- und Flüssigphase werden getrennt und entspannt und evtl. nachbehandelt. Eine Oxidation im überkritischen Wasser hat als Anlage einen vergleichbaren Aufbau wie eine Naßoxidationsanlage.

Bei der Oxidation von Stoffen in wässriger Umgebung ist das Bereitstellen und das Heranbringen des Sauerstoffs als Oxidationsmittel an die umzusetzenden Moleküle ein Problem. Bei großen Anlagen ist die Verdichtung der Luft ein wesentlicher Kostenfaktor. Darüber hinaus ist molekularer Sauerstoff weit weniger wirksam als das Sauerstoffatom, das z.B. von Sauerstoff liefernden Verbindungen wie Wasserstoffperoxid abgespalten wird.

Es wurde nunmehr gefunden, daß der bei elektrolytischer Zersetzung entstehende Sauerstoff eine ebenso gute oxidative Wirkung zeigt wie andere Sauerstoff abspaltende Substanzen. Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur oxidativen Zerstörung von Stoffen in wässriger Umgebung bei über- oder nahe kritischen Zuständen des Wassers, bei dem der Sauerstoff durch Elektrolyse unmittelbar vor oder im Oxidationsreaktor bereitgestellt wird.

Das Oxidationsverfahren nach dieser Erfindung läuft wie folgt ab. Die zu behandelnden Stoffe werden der Anlage direkt zugeführt, in der Regel jedoch in einem Sammeltank gelagert, ggf. gemischt und dann mittels einer Hochdruckpumpe in den Hochdruckteil der Anlage gefördert. Mit einem Wärmetauscher wird dieser Stoffstrom auf nahezu kritische Temperatur des Wassers ( $T < 374^{\circ}\text{C}$ ) erhitzt und mit dem Kreislaufwasser in der erforderlichen Menge gemischt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch in die Elektrolysezone gefördert, in der mittels elektrischem Strom eine Wasserelektrolyse des Reaktionsgemisches stattfindet. Die Verweilzeit in der Elektrolysezone wird dem Sauerstoffbedarf der Oxidationsreaktionen angepaßt. Der entstehende Sauerstoff setzt die Oxidationsreaktionen in Gang. Durch die exothermen Oxidationsreaktionen erwärmt sich das Reaktionsgemisch auf überkritische Temperatur, in den Temperaturbereich bis etwa  $630^{\circ}\text{C}$ . Die Endtemperatur wird so lange gehalten, bzw. die Verweilzeit des Reaktionsgemisches im Reaktor wird so eingestellt, daß der gewünschte oxidative Abbau der eingebrachten Verbindungen stattgefunden hat. Die Höhe der Endtemperatur hängt von der Konzentration der zu oxidierenden Verbindungen und dem gewünschten Abbaugrad ab. Das durch die Oxidationsreaktion erwärmte gasförmige Gemisch verlässt den Reaktor und gibt seinen Wärmeinhalt in dem Wärmetauscher an den Eingangsstrom ab, was eine autotherme Fahrweise ermöglicht. Gas- und Flüssigphase werden getrennt und entspannt und evtl. nachbehandelt.

**EP 0 535 320 A1**

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Oxidation von organischen und anorganischen Stoffen mit Sauerstoff in wässriger Umgebung, dadurch gekennzeichnet, daß der Sauerstoff durch Elektrolyse unter den Bedingungen der sogenannten Naßoxidation im Druckbereich von 5 bis 250 bar und 150 bis 325 °C unmittelbar vor oder in der Reaktionszone erzeugt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Sauerstoff durch Elektrolyse unter Betriebsdruck vor der Reaktionszone oder vor dem Reaktor erzeugt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Sauerstoff unter Betriebsdruck im Reaktor erzeugt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Sauerstoff unter Betriebsdruck und Betriebstemperatur im Reaktor erzeugt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Sauerstoff unter den Bedingungen der überkritischen Wasseroxidation (374 °C bis 650 °C) im Druckbereich von 200 bis 300 bar erzeugt wird.
6. Verfahren zur Oxidation von organischen und anorganischen Stoffen mit Sauerstoff in wässriger Umgebung, dadurch gekennzeichnet, daß der Sauerstoff durch Elektrolyse unter den Bedingungen der sog. Naßoxidation im Druckbereich von 5 bis 250 bar *in situ* unmittelbar vor oder in der Reaktionszone erzeugt wird.

25

30

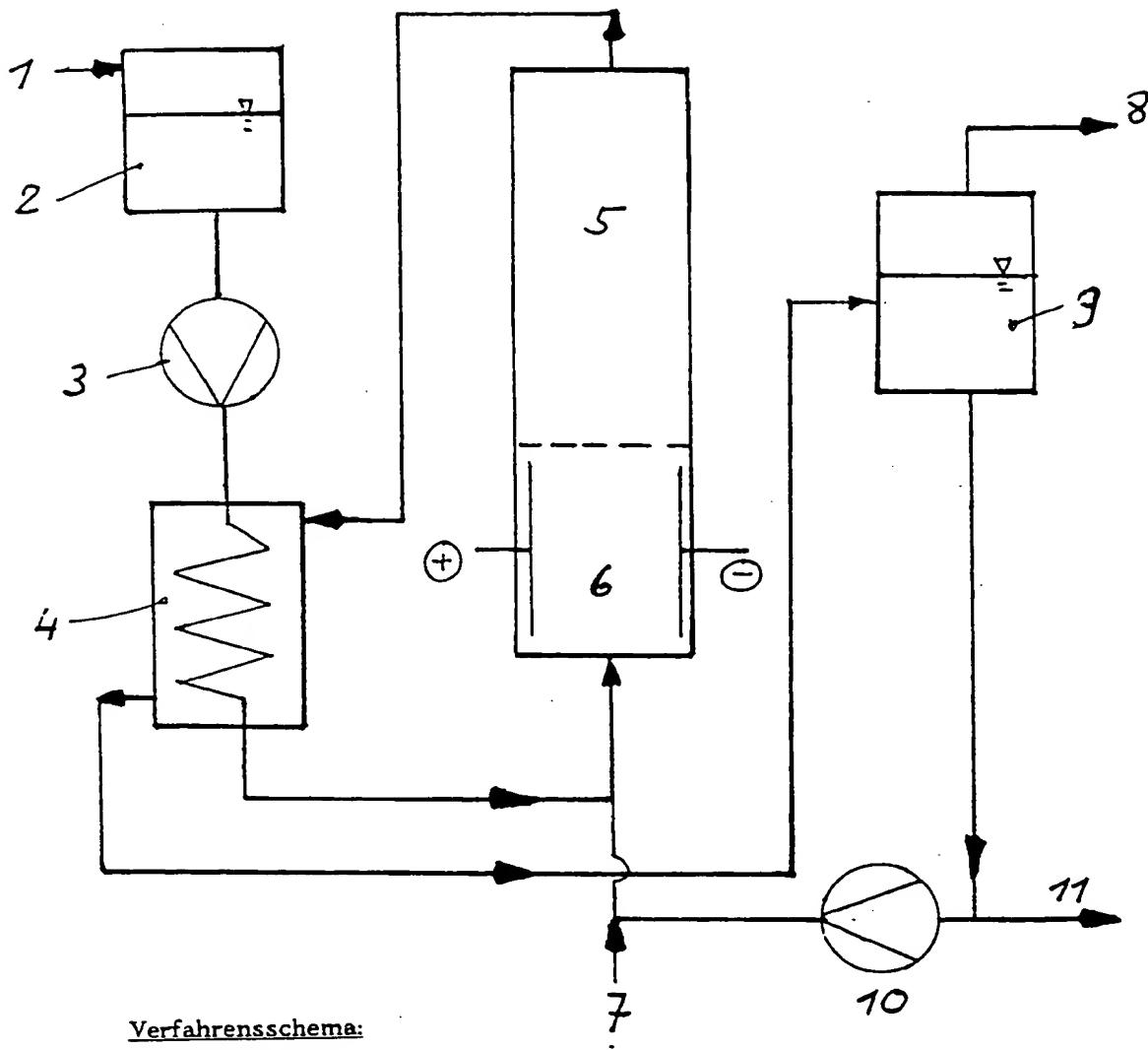
35

40

45

50

55

Verfahrensschema:

- 1 - Abfallstoffe
- 2 - Lagertank
- 3 - Zulaufpumpe
- 4 - Wärmetauscher
- 5 - Reaktor
- 6 - Elektrolysezone

- 7 - Frischwasser
- 8 - Abgas
- 9 - Abscheider
- 10 - Kreislaufpumpe
- 11 - Konzentrierte Salzlösung



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 92 11 2636

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrieft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 5)
X	US-A-4 581 105 (DOW CHEMICAL COMPANY) * Spalte 1, Zeile 62 - Spalte 2, Zeile 2 * * Spalte 3, Zeile 24 - Zeile 50 * * Spalte 4, Zeile 43 - Zeile 59 * * Spalte 5, Zeile 8 - Zeile 12 * * Spalte 8; Ansprüche 1-3,8 *	1,3-6	C02F11/08 C02F1/46
A	DE-A-2 944 282 (AGS AUSRÜSTUNGSGESELLSCHAFT FÜR GEWÄSSER-SCHUTZ-TECHNIK) * Seite 2; Anspruch *	1-4	
A	EP-A-0 228 755 (BURLESON, JAMES C.) * Seite 16; Anspruch 1 * * Seite 10, Zeile 6 - Seite 11, Zeile 24 * * Seite 12, Zeile 16 - Zeile 17 * * Seite 13, Zeile 2 - Zeile 3 *	1-6	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 5)
			C02F D21C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchierort <b>DEN HAAG</b>	Abschlußdatum der Recherche <b>14 JANUAR 1993</b>	Prüfer <b>TEPLY J.</b>	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			